Der Einfluß des Wasserdampfes auf leicht schmelzende Metalle und Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Von der Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs genehmigte

DISSERTATION.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. **R. Kleinert**
aus Janow.

Referent: Prof. Dr.-Ing. V. Tafel.
Korreferent: Prof. E. Diepschlag.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Dezember 1936.

Halle (Saale).
Druck von Wilhelm Knapp.
1937.

Der Einfluß des Wasserdampfes auf leicht schmelzende Metalle und Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Von der Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs genehmigte

DISSERTATION.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. **R. Kleinert**
aus Janow.

Referent: Prof. Dr.-Ing. V. Tafel.
Korreferent: Prof. E. Diepschlag.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Dezember 1936.

Halle (Saale).
Druck von Wilhelm Knapp.
1937.

Erschien auch in „METALL UND ERZ“, Jahrgang XXXIV (1937), Heft 2 bis 4.

Im Auszug als Vortrag gehalten auf der Hauptversammlung der GDMB am 27. Juni 1936 in Hamburg.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A) Einleitung und Literatur 5
B) Theoretische Überlegungen 6
C) Versuchsanordnung 7
D) Ausgangsmaterialien 9
E) Versuche mit reinen Metallen 9
a) Versuchsergebnisse 10
1. Blei 10
2. Antimon 10
3. Zinn 11
4. Arsen 12
5. Kadmium 12
6. Zink 12
b) Zusammenfassung 13

Seite

F) Versuche mit Legierungen 13
a) Versuchsergebnisse 14
1. Blei-Antimon 14
2. Blei-Zinn 14
3. Blei-Arsen 14
4. Blei-Zink 15
5. Kadmium-Zink 15
b) Zusammenfassung 16
G) Ausblick für die Praxis 16
H) Analysenmethoden 16
a) Gasanalysen 16
b) Metallanalysen 17

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549814_0080

A) Einleitung und Literatur.

Die Behandlung geschmolzener Metalle mit Wasserdampf spielt in der Metallurgie dann und wann eine Rolle, zumal wenn es sich um die Trennung von Metallen mit verschiedenem Vereinigungsbestreben zum Sauerstoff handelt. Dabei kommt aber dieses nicht allein in Betracht, sondern zugleich die Zerlegung des Wasserdampfes durch das Metall, und es ist anzunehmen, daß sich dadurch die Verhältnisse anders gestalten, als wenn mit Luft gearbeitet wird. Tatsächlich hat sich auch herausgestellt, daß bei den meisten Metallen die Oxydation bei sehr viel höheren Temperaturen praktisch bedeutende Werte erreicht, als dies mit Luft allein der Fall ist.

Bei der Durchführung ähnlicher Arbeiten hatte ich früher festgestellt, daß eine Umsetzung zwischen Blei und Wasserdampf nach der Reaktionsgleichung

$$Pb + H_2O \rightleftharpoons PbO + H_2$$

bei einer bestimmten, oberhalb der Oxydationstemperatur des Bleies durch Luft liegenden Temperatur einsetzt, und daß die Menge des in der Zeiteinheit frei werdenden Wasserstoffes bei konstantem Wasserdampfgehalt mit steigender Temperatur zunimmt. Ferner, daß es möglich ist, eine Blei-Zinklegierung durch Behandeln mit Wasserdampf in Abwesenheit von Luft bei einer Temperatur, die unterhalb derjenigen liegt, bei welcher obige Reaktion stattfindet, vollständig zu entzinken, ohne daß Blei oxydiert wird.

Es ergab sich die Frage, ob die für Blei gemachte Beobachtung auch bei anderen Metallen zutrifft, und ob es möglich ist, auch aus anderen Legierungen einzelne Komponenten zu entfernen, ohne das Restmetall zu oxydieren. Hierzu ist es erforderlich, die Temperaturabhängigkeit obiger Reaktion für die verschiedenen Metalle festzustellen.

Veröffentlichungen, die die Entfernung eines Metalles aus einer Legierung durch dessen Oxydation mit Hilfe von Wasserdampf allein behandeln, sind nicht vorhanden außer einem Patent von Fawcus[2]), nach welchem eine Blei-Zinklegierung mit Hilfe von Wasserdampf entzinkt werden kann. Für eine Reihe anderer Metalle ist ihr Einfluß auf Wasserdampf beobachtet worden, jedoch fehlen meistens genaue Angaben für die Temperatur. Es scheint sich stets nur um zufällig gemachte Beobachtungen zu handeln. Nach V. Regnault[3]) liegen für einige Metalle folgende Angaben vor: Blei wird von Wasserdampf bei Weißglut zersetzt, bei Rotglut nicht. Antimon zersetzt Wasserdampf erst in starker Glühhitze unter Bildung von Wasserstoff und Antimontrioxyd. Leitet man Arsendampf und Wasserstoff durch ein glühendes Rohr, so entsteht wenig Wasserstoff. Glühendes Zinn zersetzt darüber geleiteten Wasserdampf unter Bildung von Zinndioxyd. Über die Umsetzung von Zinn mit Wasserdampf liegen ferner Veröffentlichungen von L. J. Gay-Lussac[4]) vor, welche vollkommen mit denen von Regnault übereinstimmen, und ferner von L. Wöhler und O. Balz[5]), welche den Beginn einer Oxydation von Zinn durch Wasserdampf bei über 600° liegend angeben. Kadmium[3]) wirkt erst oberhalb seines Siedepunktes auf Wasserdampf ein unter Bildung von Wasserstoff und Kadmiumoxyd. Wasserdampf wird von schwach rotglühendem Zink unter Bildung von Wasserstoff und Zinkoxyd zersetzt. Bei der Durchführung meiner Diplomarbeit hatte ich festgestellt, daß eine Umsetzung von Zink mit Wasserdampf[6]) unter Bildung von Zinkoxyd und Wasserstoff bereits bei 460° stattfindet.

Vollständige Gleichgewichte Me-O-H sind für einige Temperaturen beim Eisen von H. Sainte-Claire-Deville[7]) und G. Preuner[8]) aufgestellt, welche allerdings aus der Reduktion des Oxydes gewonnen sind. Für einen ganz kleinen Temperaturbereich ist von L. Wöhler und O. Balz[5]) das System Sn-O-H untersucht worden.

Die Gleichgewichtskonstanten sind sowohl aus der Reduktion von Zinnoxyd und Zinndioxyd, als auch aus der Oxydation von Zinnoxyd und Zinn gewonnen werden. Die Gleichgewichtskonstanten, die durch Reduktion und Oxydation gewonnen wurden, stimmen miteinander nicht überein und sind auch mit den Werten meiner Versuche nicht vergleichbar, da bei den Versuchen von Wöhler und Balz eine stufenweise Oxydation bzw. Reduktion durchgeführt wurde, bei meinen Versuchen aber die Oxydation des Zinns zu Zinndioxyd in einem Gang erfolgte.

2) Englisches Patent A. D. 1870, Nr. 177.

3) V. Regnault: Recherches relatives à l'action de la vapeur d'eau à une haute température sur les métaux et les sulfures metalliques; Ann. Chim. Phys. 62 (1836) S. 337.

4) L. J. Gay-Lussac: Sur l'oxidation de quelques métaux; Ann. Chim. Phys. 1 (1816) S. 40.

5) L. Wöhler und O. Balz: Die Bestimmung der Wertigkeitsskala von Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Mangan, Zinn und Wolfram mit Hilfe ihres Wasserdampfgleichgewichtes, und der Dissoziationsdruck der Oxyde dieser Metalle; Z. Elektrochem. 27 (1921) S. 406 bzw. 414.

6) Diplomarbeit des Verfassers, T. H. Breslau, 1935.

7) H. Sainte-Claire-Deville: Über die Einwirkung des Wassers auf das Eisen und des Wasserstoffs auf das Eisenoxyd; Liebigs Ann. 157 (1872) S. 71.

8) G. Preuner: Das Gleichgewicht zwischen Eisen, Eisenoxyduloxyd, Wasserstoff und Wasserdampf; Z. für phys. Chemie 47 (1904) S. 416.

B) Theoretische Betrachtungen.

Die Reaktion zwischen Metall und Wasserdampf findet nach folgender Gleichung statt:

$$Me + H_2O \rightleftharpoons MeO + H_2,$$

wobei Me ein beliebiges, zweiwertiges Metall ist.

Nach der Phasenlehre

$$P + F = K + 2,$$

oder für $K = (r-k)$ eingesetzt, wobei

r die Zahl der vorhandenen Stoffe und

k die Anzahl der Reaktionen bedeutet, folgt, daß für obige Reaktion

$$P + F = (4-1) + 2,$$

$$P + F = 5 \text{ ist.}$$

Die Anzahl der Phasen ist bei den Reaktionen mit nichtflüchtigem Metalloxyd 3 (Metall, Metalloxyd und Gasphase), bei den Metallen mit flüchtigem Oxyd 2 (Metall und Gasphase). Im ersten

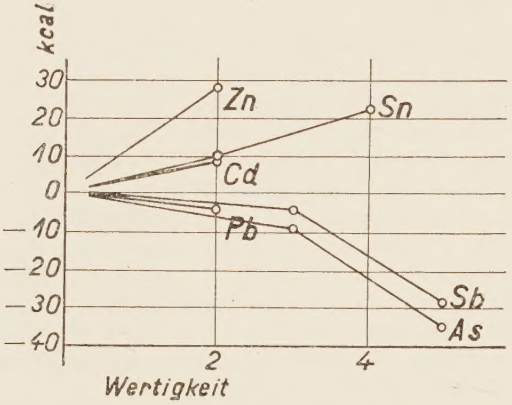

Bild 1. Reaktionswärmen von Zink, Zinn, Kadmium, Blei, Antimon und Arsen.

Fall ergibt sich danach die Anzahl der Freiheiten zu 2, im zweiten Fall zu 3. Nehme ich nun den Druck noch als konstant an, so verringert sich die Zahl der Freiheiten um je 1, d. h. bei der Umsetzung zwischen Metall und Wasserdampf ist bei den Metallen mit nichtflüchtigem Metalloxyd die Menge des gebildeten Oxydes nur von der Temperatur abhängig, bei den Metallen mit flüchtigem Oxyd außerdem von der Konzentration des Oxydes in der Gasphase. Einen weiteren Aufschluß über die Menge des Metalloxydes gibt das Massenwirkungsgesetz.

Die oben aufgeführte Reaktion ist umkehrbar und strebt, wenn die Reaktion in geschlossenem Raume stattfindet, einem Gleichgewicht zu. Der Wert der Gleichgewichtskonstanten ist:

$$K = \frac{[MeO]\,[H_2]}{[Me]\,[H_2O]}$$

Da K nur temperaturabhängig ist, muß sich theoretisch bei jeder Temperatur aus Metall und Wasserdampf Metalloxyd und Wasserstoff bilden. Es ist aber bei der Durchführung meiner früheren Arbeiten festgestellt worden, daß für Blei eine Temperatur vorhanden ist, bei welcher die Oxydation desselben durch Wasserdampf beginnt. Das bedeutet aber nichts anderes, als daß erst bei dieser Temperatur die Reaktion mit solcher Geschwindigkeit verläuft, daß die Effekte meßbar werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit selbst ist durch die Affinität des Metalles bzw. Wasserstoffes zum Sauerstoff bedingt. Als ungefähres Maß der Affinität können die Bildungswärmen der betreffenden Metalloxyde angesehen werden [9]). Die untersuchten Metalle, nach der abnehmenden Größe der Wärmetönung der Reaktion geordnet, bilden folgende Reihe. (Die angeführten Wärmetönungen gelten für die Umsetzung von Metall mit 1 Grammolekül Wasserdampf. Die der Rechnung zugrunde gelegte Wärmetönung für Wasserdampf beträgt $H_2 + O = H_2O_{(gasf.)} + 57{,}76$ kcal [10]).

$$Zn + H_2O = ZnO + H_2 + 27{,}76\,\text{kcal}\ ^{11})$$

$$\tfrac{1}{2}Sn + H_2O = \tfrac{1}{2}SnO_2 + H_2 + 11{,}3\ \text{„}\ ^{12})$$

$$Sn + H_2O = SnO + H_2 + 9{,}0\ \text{„}\ ^{13})$$

$$Cd + H_2O = CdO + H_2 + 8{,}1\ \text{„}\ ^{14})$$

$$\tfrac{2}{3}Sb + H_2O = \tfrac{1}{3}Sb_2O_3 + H_2 - 3{,}5\ \text{„}\ ^{15})$$

$$Pb + H_2O = PbO + H_2 - 4{,}86\ \text{„}\ ^{16})$$

$$\tfrac{2}{3}As + H_2O = \tfrac{1}{3}As_2O_3 + H_2 - 6{,}53\ \text{„}\ ^{17})$$

$$\tfrac{2}{5}Sb + H_2O = \tfrac{1}{5}Sb_2O_5 + H_2 - 11{,}9\ \text{„}\ ^{18})$$

$$\tfrac{2}{5}As + H_2O = \tfrac{1}{5}As_2O_5 + H_2 - 13{,}9\ \text{„}\ ^{19})$$

In Bild 1 sind die Reaktionswärmen in bekannter Weise in einem Schaubild zusammengestellt [9]).

Die Neigungen der Geraden zueinander geben das Verhältnis der Affinitäten der Metalle zum Wasserdampf wieder. Ferner ist aus dem Bild 1 zu ersehen, je steiler eine Gerade nach oben geht, um so unedler gegenüber Wasserdampf ist das zu ihr gehörige Metall, je steiler die Gerade nach unten geht, um so edler gegen Wasserdampf ist das Metall. Es ist also zu erwarten, daß die Reihenfolge der Metalle nach steigender Temperatur, bei welcher die Reaktion zwischen Metall und Wasserdampf beginnt, geordnet

Zn, Sn, Cd, Sb, Pb, As

ist, wobei, wie aus dem Bild ebenfalls zu entnehmen ist, in Übereinstimmung mit den Versuchen nur folgende Oxyde bei den Metallen mit mehreren Wertigkeiten gebildet werden: Zinndioxyd, Antimontrioxyd und Arsentrioxyd.

Wie durch die nachfolgend beschriebenen Versuche gezeigt werden wird, stimmt die angegebene Reihenfolge der Metalle beim Kadmium und Arsen mit der oben angeführten Reihenfolge nicht überein. Der Beginn der Umsetzung liegt beim Kadmium und Arsen bei niedrigeren Temperaturen als im Vergleich mit den anderen Metallen zu er-

9) G.: Verbindungswärmen der Metalle als Grundlage der Hüttenreaktionen; Met. & Erz 18 (1921) S. 472.
10) H. Landolt und R. Börnstein: Physikalisch-chemische Tabellen; Band II, S. 1490.
11) Ebenda; Band II, S. 1520.
12) Ebenda; I. Erg.-Band, S. 837.
13) Ebenda; Band II, S. 1541.
14) Ebenda; I. Erg.-Band, S. 827.
15) Ebenda; Band II, S. 1497.
16) Ebenda; Band II, S. 1538.
17) Ebenda; I. Erg.-Band, S. 813.
18) Ebenda; Band II, S. 1497.
19) Ebenda; I. Erg.-Band, S. 813.

warten war. Eine Erklärung ist dafür leicht zu finden, da es sich beim Kadmium und Arsen gerade um Metalle mit hohem Dampfdruck handelt, bei denen die Reaktion außer an der Berührungsfläche zwischen Metalloberfläche und Wasserdampf im Dampfraum zwischen verflüchtigtem Metall und Wasserdampf stattfindet und neben der Temperatur noch die Konzentration eine Rolle spielt. Die Bildungswärme des aus dampfförmigem Kadmium gebildeten Kadmiumoxydes errechnet sich wie folgt:

$$Cd + \frac{1}{2}O_2 = CdO + 65{,}9 \text{ kcal}\ ^{14})$$
$$Cd_{gasf.} = Cd_{fl} + 27{,}0 \text{ „}\ ^{20})$$
$$Cd_{fl} = Cd_{fest} + 1{,}5 \text{ „}\ ^{21})$$
$$94{,}4 \text{ kcal}$$

Daraus ergibt sich die Wärmetönung der Reaktion zwischen Kadmiumdampf und Wasserdampf für 1 Grammatom Metall zu 35,8 kcal. Nach diesem Wert stünde das Kadmium in obiger Reihe vor dem Zink. Bei den Versuchen findet nun die Reaktion des Wasserdampfes sowohl mit flüssigem als auch mit dampfförmigen Kadmium statt, wodurch für die Reaktion ein Wert zwischen 35,8 und 7,4 kcal einzusetzen ist.

Eine ähnliche Rechnung läßt sich auch für das Arsen durchführen. Die Bildungswärme des aus dampfförmigem Arsen gebildeten Arsentrioxydes ist dann + 85,2 kcal (Sublimationswärme eines Grammatoms Arsen beträgt 33,6 kcal[22]). Die Wärmetönung der Reaktion für ein Grammatom Arsendampf mit Wasserdampf ergibt sich daraus bei der Bildung von Arsentrioxyd zu 27,4 kcal.

Die durchgeführte Rechnung für Kadmium und Arsen besagt aber, daß das dampfförmige Arsen und Kadmium gegenüber Wasserdampf viel unedler ist als bei gleicher Temperatur das flüssige Metall. Da es weder für Arsen noch für Kadmium bekannt ist, wieviel Metall in der einen oder anderen Form mit Wasserdampf reagiert, kann auch ein Wert für die wirkliche Wärmetönung nicht angegeben werden.

Eine Berechnung der Temperatur, bei welcher die Umsetzung zwischen Metall und Wasserdampf beginnt, ist nicht möglich, da bei der Anwendung der Nernstschen Näherungsformel die Glieder mit $\Sigma\nu$ fortfallen; denn bei der Reaktion zwischen Metall und Wasserdampf ist die Anzahl der verschwindenden gleich der Anzahl der entstehenden Gasmolekeln. Eine Berechnung nach der allgemeinen Formel ist ebenfalls nicht möglich, da die Temperaturabhängigkeit der Bildungswärmen der Metalloxyde nicht bekannt ist. Es hat also das Experiment die erforderlichen Werte zu liefern. Sind die Temperaturen, bei denen die Oxydation der Metalle durch Wasserdampf beginnt, bekannt, so ist dann ohne weiteres eine Temperatur anzugeben, welche bei der Behandlung einer Legierung mit Wasserdampf zum Zweck der selektiven Oxydation ihrer Bestandteile einzuhalten ist.

Die Arbeit zerfällt dadurch in zwei Versuchsreihen, die Ermittlung der Temperaturen, bei denen die Oxydation der reinen Metalle durch Wasserdampf beginnt und die Untersuchung des Einflusses des Wasserdampfes auf Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Untersuchung der reinen Metalle erfolgt derart, daß bei konstanter Wasserdampfmenge die in der Zeiteinheit entstehende Wasserstoffmenge in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt wird. Dadurch ist zugleich auf bequeme Weise der Beginn der Oxydation feststellbar. Bei den Versuchen ist zur Fernhaltung des Luftsauerstoffes von dem Metall und zur Vermeidung von Nebenreaktionen ein inertes Gas in den Reaktionsraum einzuführen. Da bei allen Versuchen die eingeführte Gasmenge konstant ist, können die in dem Abgas bestimmten Wasserstoffgehalte direkt miteinander verglichen werden.

Bei den Untersuchungen der Legierungen wird der Einfluß des Wasserdampfes auf diese dadurch bestimmt, daß 1. die prozentuale Abnahme eines Metalles in seiner Legierung bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit und 2. bei verschiedenen Temperaturen nach gleichen Zeiten bei immer konstanter Wasserdampfmenge verfolgt wird.

C) Versuchsanordnung.

Ein Gas (Wasserdampf) und eine Flüssigkeit (geschmolzenes Metall) sollen miteinander reagieren. Als Endprodukt werden wieder eine Flüssigkeit (geschmolzenes Metall), ein fester Körper (Metalloxyd) und ein Gas (Wasserdampf, Wasserstoff und eventuell Metalloxyd in Dampfform) erwartet. Beim Bau der Apparatur ist darauf zu achten, daß das Auftreten von Nebenreaktionen verhindert wird. Zu diesem Zweck muß von Metall und Wasserdampf der Luftsauerstoff ferngehalten werden, da dieser Metall oder den gebildeten Wasserstoff verbrennen könnte. Ferner darf das Material des Tiegels, des Einleitungsrohres für den Wasserdampf und des Thermoelementschutzrohres mit dem Metall, dem Wasserdampf und den entstehenden Reaktionsprodukten nicht reagieren.

Um eine innige Berührung zwischen Gas und Flüssigkeit herzustellen, ist es nötig, daß das Gas die Flüssigkeit durchperlt. Der Wasserdampf muß also am Boden des Gefäßes, in welchem sich das geschmolzene Metall befindet, eintreten. Am bequemsten ist es dadurch zu erreichen, daß ein Rohr, aus welchem der Dampf austritt, durch das Metall derart hindurchgeführt wird, daß seine Mündung sich kurz über dem Boden des Reaktionsgefäßes befindet. Bei Beachtung der Erfahrungen, welche ich bei ähnlichen Versuchen gewonnen hatte, baute ich folgende Apparatur:

Der Tiegel T (Material siehe S. 8) steht in einem mit acht Silitstäben D heizbaren Ofen A, welcher, um den Tiegel zugleich mit dem Ofen kippen zu können, in dem Gestell C drehbar aufgehängt ist. B ist ein Blechring zur Führung des Tiegels und zum Schutze der Köpfe der Silitstäbe. Auf dem Tiegel sitzt ein aus Schmiedeeisen hergestellter Ring P, in welchem mit Asbest Q der

20) Chemiker-Kalender: 1932, III, S. 308.
21) Ebenda; S. 306.
22) A. a. O. (10); I. Erg.-Band, S. 861.

Tiegel gasdicht eingesetzt ist. Der Ring hat am oberen Rande eine Vertiefung O, in welche die Eisenblechhaube E eingreift. Diese ist durch flüssiges Blei (Tauchverschluß) gegen den Ring P abgedichtet. An die Haube schließt sich ein Rohr J an, welches an seinem Ende in ein mit Wasser gefülltes Becherglas L eintaucht, das den Zweck hat, bei gegebenenfalls auftretenden Explosionen im Tiegel die Gase schnell austreten zu lassen. An der Haube E sind eine Reihe Armaturen angebracht: ein Rohr F, durch eine Glimmerplatte G abgeschlossen, durch welche während des Versuches das Tiegelinnere beobachtet werden kann; das Rohr H, durch welches der Stickstoff in den Tiegel eingeführt werden kann. Bei M wird ein Stahlrohr, welches an seinem unteren Ende geschlossen ist, in das Bad eingeführt. In dieses Stahlrohr wird in einem Porzellanrohr (zur Isolation) ein Thermoelement eingeführt. Von außen ist das Stahlrohr gegen chemische Angriffe durch das Quarzrohr R geschützt. Bei N wird das Rohr für die Einführung des Wasserdampfes (Material siehe S. 8) durch die Haube geführt. Die Rohre werden bei M und N durch Asbestpackungen abgedichtet. Rohr K dient zur Entnahme der Gasproben. Es ist mittels kurzer Verbindung an die Gasbestimmungsapparatur angeschlossen.

Mit folgenden Tiegeln aus verschiedenen Materialien wurden Versuche durchgeführt:

a) Eisentiegel konnten bei den Versuchen, bei denen es auf eine exakte Bestimmung von Wasserstoffwerten ankam, keine Verwendung finden, da Eisen bei den angewandten Versuchstemperaturen mit Wasserdampf unter Bildung von Wasserstoff reagiert. Ebenfalls konnten Versuche, bei denen das gebildete Metalloxyd mit Eisen reagiert, im Eisentiegel nicht durchgeführt werden.

b) Tiegel aus Siliziumkarbid sind nicht vollkommen gasundurchlässig. Beim Einleiten von Stickstoff in den Tiegel sinkt der Partialdruck des Sauerstoffs (erwünscht $p_{O_2} = 0{,}00$). Außerhalb des Tiegels ist aber der Sauerstoff-Partialdruck $p_{O_2} = 0{,}21$ at vorhanden, wodurch Sauerstoff in den Tiegel eindiffundiert. Bei 900° betrug nach mehrstündigem Einleiten einer Stickstoffmenge von 20 l/h der Sauerstoffgehalt im Tiegel 8 %. Bei größeren Stickstoffmengen fiel zwar der Sauerstoffgehalt sehr langsam, trotzdem stieg die in der Zeiteinheit eindiffundierte Sauerstoffmenge (g/h), wie die Kurve in Bild 3 zeigt.

c) Tiegel aus Porzellan sind vollkommen gasdicht, aber für die Durchführung der Versuche ungeeignet, da das Material bei der erforderlichen Wandstärke schon bei geringen Temperaturdifferenzen zwischen den einzelnen Teilen des Tiegels springt.

d) Tiegel aus Schamotte. Es wurden zwei Sorten Schamottetiegel untersucht, solche aus Stampfmasse unglasiert, für welche das gleiche unter b Gesagte gilt, ferner Tiegel aus Gußmasse mit einer erst über 1200° erweichenden Glasur. Diese Tiegel sind vollkommen gasundurchlässig und für die Durchführung der Versuche in jeder Weise geeignet. Sie fanden für alle Versuche, bei denen keine weitere Bemerkung vorhanden ist, Verwendung. Geliefert wurden die Tiegel von der Firma Didier Werke, Werk Stettin, der auch an dieser Stelle für das freundliche Eingehen auf meine Wünsche gedankt sei.

Mit Einleitungsrohren aus folgenden Materialien wurden Versuche durchgeführt:

a) Eisenrohre konnten keine Verwendung finden, da das Eisen in den meisten der untersuchten Metalle löslich ist. Auch bei hoch bleihaltigen Legierungen konnten an der Stelle des Eintritts des Rohres in das Bad geringe Angriffe festgestellt werden.

b) Rohre aus nicht rostendem Stahl NCT3 sind, wie Korrosionsversuche ergeben haben, noch weniger für die vorliegenden Versuche geeignet als gewöhnliche Stahlrohre.

c) Porzellanrohre sind nicht zu verwenden, da sie infolge des starken Temperaturunterschiedes in den einzelnen Teilen des Rohres springen.

d) Rohre aus Quarz sind in allen Fällen, in denen die entstehenden Oxydationsprodukte nicht mit Kieselsäure reagieren, gut geeignet. Zur Verwendung müssen aber starkwandige Rohre gelangen, da deren mechanische Beanspruchung nicht unbeträchtlich ist. (Herstellende Firma: Deutsch-englische Quarzschmelze, Berlin.)

e) Rohre aus Tonerde (Degussa-Sintertonerde) sind für alle Versuche chemisch gut geeignet, aber bei Temperaturen über 1000° wurde öfters, wohl infolge plötzlichen Temperaturwechsels, ein Reißen derselben beobachtet. (Herstellende Firma: Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt a. M.)

f) Rohre aus Zirkonoxyd (Degussa). Es gilt das unter e Gesagte.

Für die Thermoelementschutzrohre R (siehe Bild 2) gilt das unter a bis f Gesagte.

Die Einführung des Wasserdampfes.

In das Wasserdampfeinführungsrohr N (siehe Bild 2) wird kein Dampf, sondern Wasser eingeleitet, welches in dem Rohre selbst verdampft und an der Mündung als Dampf austritt. Dies hat den Vorteil, daß die infolge Wasserdampfkondensation in den Zuleitungen sonst auftretenden Explosionen vermieden werden. Das eingeleitete Wasser muß, um den Gegendruck des Metallbades im Tiegel zu überwinden, unter Druck stehen,

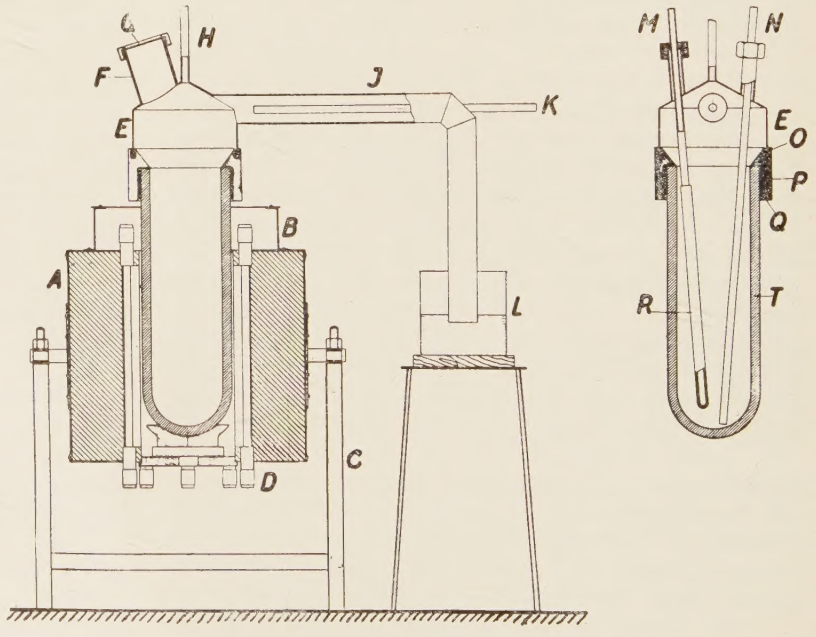

Bild 2. Versuchsanordnung.

A = Ofen; B = Tiegelführung; C = Gestell; D = Silitstäbe; E = Haube aus Eisenblech; F = Rohrstutzen; G = Glimmerplatte; H = Einleitungsrohr für den Stickstoff; I = Hauptgasableitungsrohr; K = Gasprobeentnahmerohr; L = Wassertauchverschluß; M = Thermoelementzuführung; N = Wasserzuführung; O = Dichtungsrille; P = Tiegelfassung; Q = Asbestdichtung; R = Quarzschutzrohr; T = Tiegel.

ferner darf es nur in solcher Menge eingeleitet werden, daß die vollständige Verdampfung bereits innerhalb des Rohres stattfindet.

Das Wasser wird einem Hochbehälter (5 m über Boden) entnommen, um die Druckschwankungen, wie sie im städtischen Netz auftreten, nicht auf den Versuch einwirken zu lassen. Durch das Rohr A (siehe Bild 4) fließt das Wasser über das Nickelventil V, in welchem eine ganz genaue Regulierung der Wassermenge erfolgt, in ein Glasgefäß und tropft an der Spitze S ab. In diesem Glasgefäß (Tropfenzähler) sammeln sich die Tropfen und fließen über den Kühler und das

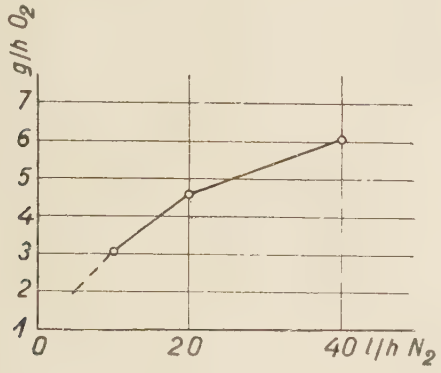

Bild 3. Sauerstoffaufnahme eines Siliziumkarbid-Tiegels in Abhängigkeit von der eingeleiteten Stickstoffmenge bei 900°.

Rohr E zum Wassereinleitungsrohr des Ofens. In das Glasgefäß mündet weiter ein Rohr mit einem Anschluß nach B und C. Bei C ist ein Manometer angeschlossen, welches gestattet, den jeweiligen Druck, unter dem der eingeführte Wasserdampf steht, abzulesen. B ist an eine Druckluftleitung angeschlossen, um bei Beginn des Versuches den erforderlichen Überdruck herzustellen. Die einzuleitende Wassermenge ist nach oben begrenzt durch die Bedingung, daß innerhalb des Rohres eine vollständige Verdampfung des Wassers stattfinden muß, um die bei Berührung von Wasser mit geschmolzenem Metall auftretenden Explosionen zu vermeiden. Nach unten ist die Wassermenge dadurch begrenzt, daß es erforderlich ist, aus dem Einleitungsrohr einen ständigen Dampfstrom austreten zu lassen. Reißt derselbe ab, so tritt Metall in das Einleitungsrohr ein, wird hier plötzlich abgekühlt und erstarrt, wodurch der Prozeß zum Stehen kommt. Durch eine Anzahl von Vorversuchen habe ich festgestellt, daß eine Wassermenge von 60 Tropfen/min am günstigsten ist. Diese Wassermenge wurde bei allen Versuchen eingehalten. Die genaue Einregulierung der Wassermenge erfolgt durch Abzählen der Tropfen. Der Kühler D ist eingebaut, um das Wasser, welches sich bei längeren Versuchen durch Wärmeleitung im Rohr erwärmt, abzukühlen, da bei einer Erwärmung des Luftraumes im Glasgefäß der Druck sehr stark zunimmt.

Das bei C angeschlossene Manometer ist das wichtigste Kontrollinstrument für den einwandfreien Gang eines Versuches. Ist das Dampfeinführungsrohr verstopft, so steigt sofort der Druck infolge des Nachströmens von Wasser, ist es im Tiegel gebrochen und tritt der Dampf nicht mehr am Boden des Tiegels aus, so fällt der Druck. Ferner kam es vor, daß bei heftig reagierenden Metallen ein Verspritzen von Metall eintrat. Dadurch sank der Druck langsam infolge ständigen Abnehmens der den Gegendruck erzeugenden Metallsäule.

Die Temperaturbestimmung erfolgte mit einem bei M (siehe Bild 2) in das Tiegelinnere eingeführten Pt-PtRh-Thermoelement, welches mittels

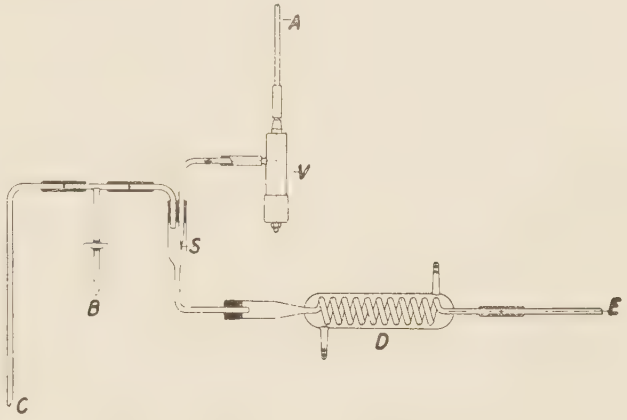

Bild 4. Wasserzuleitungsapparatur.
A = Wasserzufluß; B = Anschluß für Druckluft; C = Anschluß für ein Manometer; D = Kühler; E = Anschluß an das Wassereinleitungsrohr des Ofens (Bild 2); S = Tropfenrohr; V = Regulierventil.

der Schmelzpunkte von Zinn, Zink, Antimon, Kupfer und Nickel geeicht wurde.

Die Heizung des Ofens erfolgte mit Gleichstrom von 220 V, welcher dem Netz des Instituts entnommen wurde, über einen Kurbelwiderstand und zur Feinregulierung über einen Schiebewiderstand.

D) Ausgangsmaterialien.

Blei: Weichblei (Geschenk der Metallhüttenwerke Schaefer & Schael, Breslau).

Antimon: Antimonregulus (aus den Beständen des Metallhüttenmännischen Institutes der T. H. Breslau).

Zinn: Banka-Zinn (Geschenk der Metallhüttenwerke Schaefer & Schael, Breslau).

Arsen: H. Güttler, Reichenstein in Schlesien.

Kadmium: Elektrolytkadmium (Geschenk der Bergwerksgesellschaft G. von Giesche's Erben, Breslau).

Zink: Elektrolytzink (Geschenk der Bergwerks-Gesellschaft G. von Giesche's Erben, Breslau).

E) Versuche mit reinen Metallen.

Gang eines Versuches.

2000 g des Metalles werden durch das Rohr F (siehe Bild 2) in den Tiegel eingeführt, nachdem das Thermoelementschutzrohr M und das Wassereinleitungsrohr N in der Haube befestigt sind. Das Rohr F wird danach durch die Überwurfmutter mit der Glimmerplatte G verschlossen. Ohne noch anzuheizen, wird gereinigter Stickstoff in einer Menge von 20 l/h eingeleitet und in dem ent-

weichenden Gas der Sauerstoff bestimmt. Um den gesamten Sauerstoff aus dem Tiegel zu entfernen, sind 60 min erforderlich, wie nachstehende Tafel und Kurve, welche die Sauerstoffgehalte in Abhängigkeit der Zeit bei einer eingeleiteten Stickstoffmenge von 20 l/h, anzeigt.

Zeit nach Beginn des Einleitens min	Sauerstoff im Abgas %	Zeit nach Beginn des Einleitens min	Sauerstoff im Abgas %
0	20,8	30	1,0
5	4,6	40	0,6
10	3,0	50	0,3
15	2,2	60	0,0
20	1,5		

Ist der Sauerstoff aus dem Tiegel entfernt, so wird angeheizt. Nach Erreichung der gewünschten Temperatur wird begonnen, durch das Rohr N (siehe Bild 2) Wasser einzuleiten. Am zweckmäßigsten ist es, durch einen Hahn die Leitung von N nach E (siehe Bild 4) zu unterbrechen, das Glasgefäß mit Wasser halb zu füllen und in der Wassereinleitungsapparatur einen Überdruck zu erzeugen, welcher höher ist als der während des Versuches herrschende Gegendruck. Durch Öffnen des

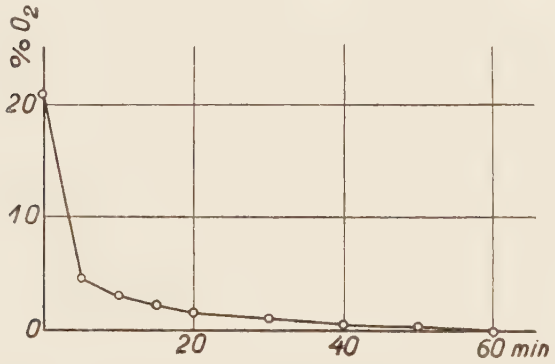

Bild 5. Verlauf der Vertreibung des Sauerstoffs aus dem Versuchstiegel bei einer eingeführten N_2-Menge von 20 l/h.

Hahnes kommt der Versuch in Gang. Die Einregulierung der nachströmenden Wassermenge erfolgt durch Abzählen der Tropfen. Während des Ganges eines Versuches ist darauf zu achten, daß an der Austrittstelle ständig Gas ausströmt, und daß der zu Beginn eines Versuches sich einstellende Druck während der ganzen Dauer des Versuches konstant bleibt.

Bei allen durchgeführten Versuchen betrug die eingeführte Wassermenge 1,968 g H_2O je Minute. Die eingeführte Stickstoffmenge war bei allen Versuchen konstant und betrug 20 l N_2 je Stunde. Der einzuleitende Stickstoff wurde einer Bombe entnommen und durch Hindurchleiten durch glühende Kupfernetze von Sauerstoff befreit. Die Einstellung der gewünschten Stickstoffmenge erfolgte mit einem Strömungsmesser nach Riesenfeld, welcher mit Hilfe einer Gasuhr geeicht wurde.

Die Gasproben wurden entnommen, nachdem die gewünschte Temperatur mindestens eine Stunde konstant geblieben war.

a) Versuchsergebnisse.

1. Versuche mit Blei.

Begonnen wurden die Versuche kurz oberhalb des Schmelzpunktes des Bleies. Folgende Wasserstoffwerte wurden gemessen:

Temperatur °C	Wasserstoff im Abgas %	Temperatur °C	Wasserstoff im Abgas %
900	0,00	1100	1,33
950	0,00	1150	2,97
1000	0,40	1200	5,33
1050	0,53		

Bild 6 gibt die Wasserstoffwerte in Abhängigkeit der Temperatur wieder.

Es zeigt sich also, daß Blei mit Wasserdampf nennenswert erst zwischen 950° und 1000° reagiert. Dies steht in vollem Einklang mit den Untersuchungen von Regnault[23]), welcher feststellte, daß Blei Wasserdampf bei Weißglut zersetzt, bei Rotglut nicht.

2. Versuche mit Antimon.

Begonnen wurden die Versuche bei 650°. Folgende Wasserstoffwerte wurden gemessen:

Temperatur °C	Wasserstoff im Abgas %	Temperatur °C	Wasserstoff im Abgas %
700	0,00	950	2,89
750	0,00	1000	4,50
800	0,33	1050	6,95
850	1,02	1100	11,50
900	1,87		

Nebenstehende Kurve (Bild 7) gibt die Wasserstoffwerte in Abhängigkeit der Temperatur wieder.

Wie die Wasserstoffwerte zeigen, beginnt die Oxydation des Antimons durch Wasserdampf merklich bei etwa 800°, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Regnault[24]) steht, welcher fand, daß in starker Glühhitze

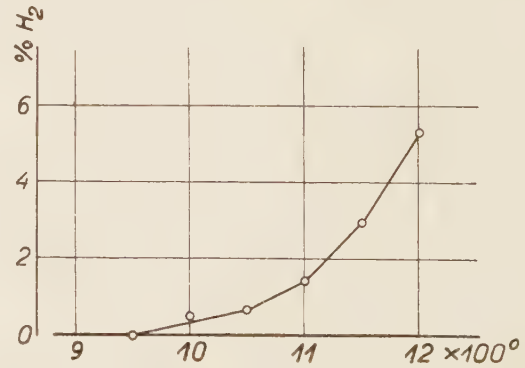

Bild 6. Wasserstoffgehalt der Abgase beim Versuch mit Blei.

Antimon durch Wasserdampf unter Bildung von Antimontrioxyd und Wasserstoff zersetzt wird. Die Analyse des gebildeten Oxydes, welches nach beendetem Versuch auf der erstarrten Badober-

23) A. a. O. (3), S. 363.
24) A. a. O. (3), S. 362.

fläche sich absetzte, ergab einen Gehalt von 83,21 % Antimon oder 99,61 % Antimontrioxyd, was ebenfalls mit den von Regnault gemachten Angaben übereinstimmt.

3. Versuche mit Zinn.

Begonnen wurden die Versuche bei 400°. Folgende Wasserstoffwerte wurden gemessen:

Temperatur °C	Wasserstoff im Abgas %	Temperatur °C	Wasserstoff im Abgas %
650	0,00	900	16,80
700	0,67	950	23,08
750	1,33	1000	30,00
800	2,27	1050	35,45
850	8,80	1100	42,10

Nachstehende Kurve Bild 8 (ausgezogen) gibt die Wasserstoffwerte in Abhängigkeit von der Temperatur wieder.

Der Beginn der merklichen Reaktion zwischen Zinn und Wasserdampf liegt also bei 650° bis 700°. Gay-Lussac[25]) und Regnault[26]) haben festgestellt, daß glühendes Zinn darüber geleiteten Wasserdampf unter Bildung von Zinndioxyd zersetzt, was in vollem Einklang mit den von mir festgestellten Tatsachen steht. Das bei meinen Versuchen gebildete Oxyd enthielt 77,71 % Zinn, entsprechend 98,90 % Zinndioxyd. Das System Sn-O-H wurde ferner von Wöhler und Balz[27]) untersucht, welche ebenfalls in Übereinstimmung mit meinen Versuchen fanden, daß unterhalb 600° keine Oxydation von Zinn durch Wasserdampf stattfindet.

Bei 800° beginnen die Wasserstoffwerte plötzlich schnell zu steigen, d. h. die Gleichgewichtskonstante, die im vorliegenden Falle lautet:

$$K = \frac{[Sn]\,[H_2O]^2}{[SnO_2]\,[H_2]^2},$$

fällt von 800° an stark ab. Eine ähnliche Erscheinung wurde von W. Fraenkel[28]) beim Studium des Systems Sn-C-O festgestellt. Fraenkel fand folgende Werte für K:

$$K = \frac{CO}{CO_2}$$

Temperatur °C	K	Temperatur °C	K
600	0,28	900	0,22
700	0,27	1000	0,13
800	0,25	1100	0,07

Um einen Vergleich der CO-Werte Fraenkels mit den von mir gefundenen Wasserstoffwerten durchführen zu können, berechne ich die von Fraenkel gefundenen CO-Werte annähernd dadurch, daß ich die Werte $1/K^2$ bilde. Setze ich den so erhaltenen Wert für 1100° mit 42,1 (gleich meinem Wasserstoffwert bei dieser Temperatur) fest, so erhalte ich folgende Werte:

Temperatur °C	$c\frac{1}{K^2}$	Temperatur °C	$c\frac{1}{K^2}$
600	2,63	900	4,67
700	2,83	1000	12,21
800	3,30	1100	42,10

Diese Werte sind in Bild 8 mit der gestrichelten Kurve wiedergegeben. Auch sie weist

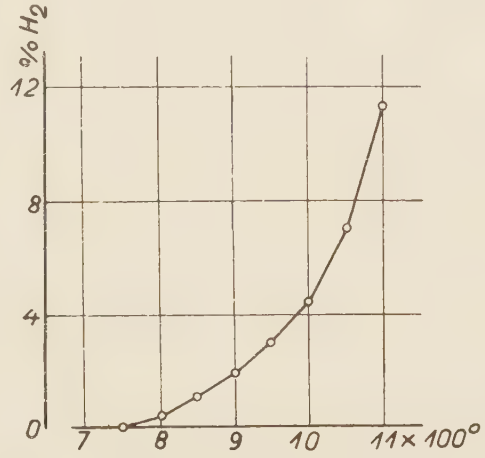

Bild 7. Wasserstoffgehalt der Abgase beim Versuch mit Antimon.

einen starken Knick auf, allerdings bei einer um 100° höheren Temperatur.

Ob es sich hier um eine für das Zinn charakteristische Erscheinung handelt, konnte nicht ent-

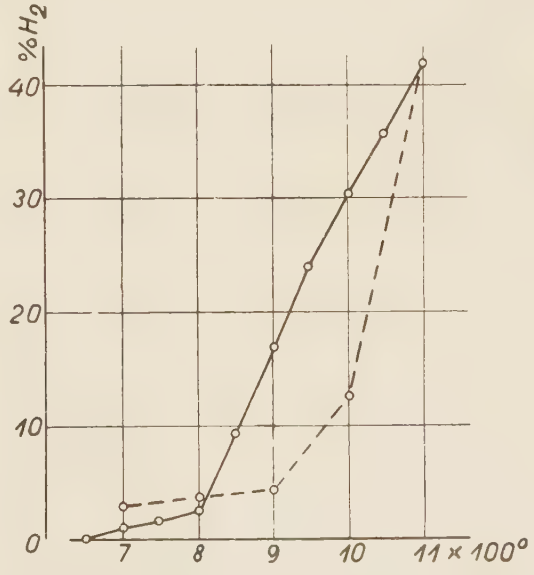

Bild 8. Wasserstoffgehalt der Abgase beim Versuch mit Zinn. Die gestrichelte Kurve verbindet Werte, die aus Versuchsergebnissen von Fränkel errechnet wurden.

schieden werden, da bisher zu wenig Material darüber zur Veröffentlichung gelangte. Fraenkel schreibt dazu: „Der schnelle Abfall der Konstanten ist auffällig und nicht geklärt."

25) A. a. O. (4).
26) A. a. O. (3), S. 337.
27) A. a. O. (5).
28) W. Fraenkel: Zur Kenntnis der Gleichgewichte bei der Reduktion von Metalloxyden durch Kohlenoxyd. Festschrift zur Hundertjahrfeier des Phys. Vereins Frankfurt a. M.

4. Versuche mit Arsen.

Infolge der Unmöglichkeit, Arsen bei 1 at zu schmelzen, konnten Versuche analog den bisher behandelten reinen Metallen nicht durchgeführt werden. Der Beginn der Oxydation des Arsens durch Wasserdampf konnte annähernd dadurch bestimmt werden, daß der Einfluß von Wasserdampf auf Blei-Arsenlegierungen untersucht wurde. Diese lieferten das Ergebnis, daß bei 700 ° noch keine Oxydation von Arsen durch Wasserdampf erfolgt, da der Arsengehalt einer 2 % Blei-Arsenlegierung nach 2 h Behandlungsdauer noch vollkommen unverändert war. Bei 800 ° war unter sonst gleichen Bedingungen der Arsengehalt von 2 % auf 1,96 % gesunken und bei 900 ° auf 1,87 %. Der Beginn der Oxydation des Arsens durch Wasserdampf liegt also zwischen 700 ° und 800 °, was auch den Feststellungen von Regnault[29]) ungefähr entspricht. Regnault schreibt: „Leitet man Arsendampf und Wasserdampf durch ein glühendes Rohr, so entsteht wenig Wasserstoff."

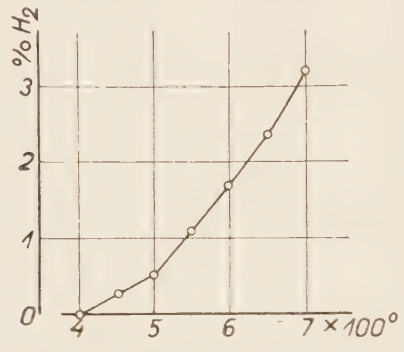

Bild 9. Wasserstoffgehalt der Abgase beim Versuch mit Kadmium.

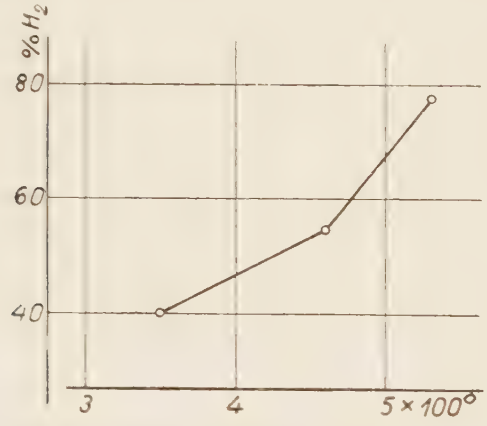

Bild 10. Wasserstoffgehalt der Abgase beim Versuch mit Zink.

Um festzustellen, ob bei der Oxydation des Arsens durch Wasserdampf, wie von Regnault behauptet, nur Arsentrioxyd entsteht, wurde folgender Versuch durchgeführt:

Durch ein langes Porzellanrohr, welches in seinem mittleren Teil eine Temperatur von 900 ° hatte, wurde, stark mit Stickstoff verdünnt, Arsen- und Wasserdampf geleitet. Dadurch kam Arsen mit Wasserdampf bei Temperaturen vom Sublimationspunkt des Arsens bis 900 ° in Berührung. Das entstandene Oxydationsprodukt, das sich in dem Rohr und in einer dahinter geschalteten Vorlage abschied, enthielt:

32,04 % As_2O_3
67,15 % As

99,19

Es bestätigt sich also, daß (innerhalb der zulässigen Fehlergrenze) bei der Oxydation von Arsen durch Wasserdampf bei Temperaturen bis 900 ° nur Arsentrioxyd gebildet wird.

5. Versuche mit Kadmium.

Die Versuche mit Kadmium wurden kurz oberhalb seines Schmelzpunktes begonnen. Folgende Wasserstoffwerte wurden gemessen:

Temperatur °C	Wasserstoff im Abgas %	Temperatur °C	Wasserstoff im Abgas %
350	0,00	550	1,1
400	0,00	600	1,7
450	0,25	650	2,4
500	0,50	700	3,2

Nebenstehende Kurve gibt die Wasserstoffwerte in Abhängigkeit der Zeit wieder (Bild 9).

Die Umsetzung zwischen Kadmium und Wasserdampf beginnt also bei 400 ° bis 450 ° deutlich zu werden, was mit den Ergebnissen von Regnault[30]) in Widerspruch steht, welcher fand, daß Kadmium erst oberhalb seines Siedepunktes (770 °) sich mit Wasserdampf unter Bildung von Kadmiumoxyd und Wasserstoff umsetzt. Auffallend ist es, daß Regnault einen Wert für den Beginn der Umsetzung des Kadmiums mit Wasserdampf fand, der nach der auf S. 6 aufgestellten Reihenfolge ihm im Vergleich mit den anderen Metallen zukommt.

6. Versuche mit Zink.

Begonnen wurden die Versuche kurz oberhalb des Schmelzpunktes des Zinks, wo schon eine lebhafte Reaktion stattfindet. Folgende Wasserstoffwerte wurden gemessen:

Temperatur °C	Wasserstoff im Abgas %
460	55,5
530	78,9

Infolge der auftretenden Reaktionswärme stieg die Temperatur, und die Reaktion wurde derart heftig, daß fast das gesamte Metall aus dem Tiegel herausspritzte. Die deutliche Oxydation von Zink durch Wasserdampf beginnt ja schon bekanntlich unterhalb seines Schmelzpunktes. Um auch für eine tiefer liegende Temperatur einen Wert zu finden, wurde eine Kadmium-Zinklegierung mit 10 % Zn 1 h lang mit Wasserdampf bei 350 ° behandelt. Nach der Einwirkung des Wasserdampfes betrug der Zinkgehalt der Legierung 8,22 %.

29) A. a. O. (3), S. 364.

30) A. a. O. (3), S. 351.

Es sind mithin

$$200 - \frac{1800 \cdot 8{,}22}{100 - 8{,}22} = 38{,}79 \text{ g Zn}$$

oxydiert worden.

Dieser Zinkmenge entsprechen 1,195 g oder 13,29 l Wasserstoff. Die während einer Stunde eingeleitete Stickstoffmenge, mit welcher dieser Wasserdampf verdünnt ist, beträgt 20 l/h.

Der Wasserstoffgehalt in dieser Atmosphäre beträgt somit

$$100 \frac{13{,}29}{33{,}29} = 39{,}92\ \%.$$

Trage ich diesen Wert mit den oben angeführten zusammen in Abhängigkeit der Temperatur auf, so erhalte ich die in Bild 10 angegebene Kurve.

Zusammenfassung.

Der Verlauf der Kurven für die Wasserstoffgehalte bestätigt die theoretische Feststellung, daß es keine ausgesprochene Temperatur gibt, bei welcher eine Umsetzung von Metall mit Wasserdampf beginnt, da ein Schnittpunkt der Kurven mit der Abszisse (0,00 % Wasserstoff) nicht vorhanden ist, vielmehr nähern sich die Kurven asymptotisch dieser. Das bedeutet nichts anderes, als daß eine Reaktion unterhalb einer bestimmten Temperatur nicht mehr festzustellen ist. Praktisch können diese Temperaturen aber als der Beginn der Umsetzung zwischen Metall und Wasserdampf angenommen werden.

Zusammenfassend und als Beantwortung des ersten Teiles der auf S. 5 gestellten Frage kann gesagt werden, daß die Oxydation der untersuchten Metalle durch Wasserdampf praktisch bei einer bestimmten Temperatur, welche höher liegt als die, bei der die betreffenden Metalle durch Luft oxydiert werden, einsetzt, und zwar bei

Blei	zwischen	950°	und	1000°
Antimon	„	750°	„	800°
Zinn	„	650°	„	700°
Arsen	„	700°	„	800°
Kadmium	„	400°	„	450°
Zink	unter	350°		

Den weiteren Untersuchungen, welche den Einfluß von Wasserdampf auf Legierungen behandeln, werden die praktischen Ergebnisse der Untersuchungen mit reinen Metallen zugrunde gelegt.

F) Versuche mit Legierungen.

Die Zusammenstellung der bei den Versuchen mit reinen Metallen aufgestellten Kurven läßt für die Versuche mit Legierungen folgende Annahme zu (Bild 11):

Es wird für jede binäre Legierung ein Temperaturbereich vorhanden sein, in dem diese durch Wasserdampf in ein Restmetall und das Oxyd des anderen Metalles zerlegt werden kann. Unter den Legierungen aus den bereits untersuchten Metallen wurde eine Auslese dahin getroffen, daß die hauptsächlich bei hüttenmännischen Prozessen entstehenden Legierungen untersucht wurden, und zwar:

Blei-Antimon	mit bis	2 %	Sb,
Blei-Zinn	„ „	2 %	Sn,
Blei-Arsen	„ „	2 %	As,
Blei-Zink	„ „	1 %	Zn,
Kadmium-Zink	„ „	1 %	Zn.

Bei den ersten vier Legierungen muß Blei als Restmetall zurückbleiben, da der Beginn der Oxydation des Antimons, Zinns, Arsens und Zinks bei tieferen Temperaturen liegt als beim Blei. Analog muß bei der Kadmium-Zinklegierung Kadmium als Restmetall zurückbleiben. Um den gewünschten

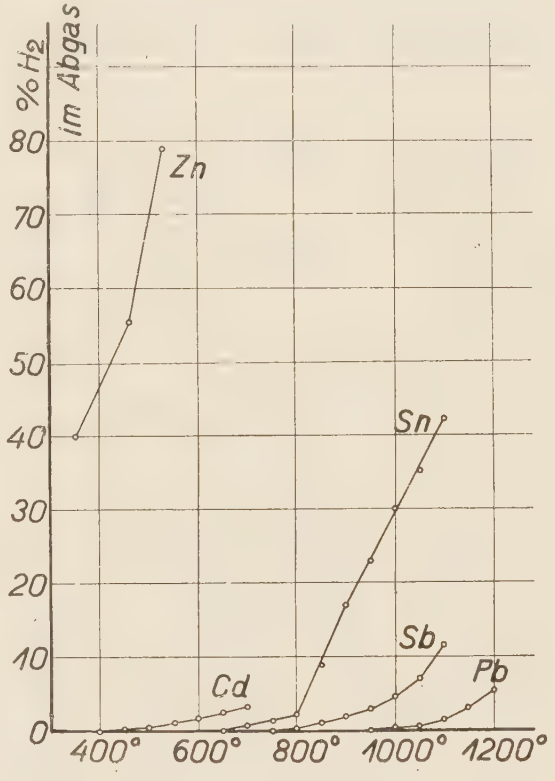

Bild 11. Übersichtliche Zusammenstellung der Einzelergebnisse aus den Bildern 6, 7, 8, 9 und 10.

Erfolg für die einzelnen Legierungen zu erzielen, sind folgende Temperaturen einzuhalten:

Blei-Antimon .	750° bis 950°
Blei-Zinn . .	650° „ 950°
Blei-Arsen . .	siehe unten
Blei-Zink . .	Schmelzpunkt bis 950°
Kadmium-Zink	„ „ 400°

Für das Arsen selbst konnte keine den anderen Metallen entsprechende Kurve aufgestellt werden, sondern aus den Versuchen mit den Legierungen wurde ein Rückschluß auf den Beginn der Oxydation des Arsens durch Wasserdampf gezogen.

Der Gang der Versuche ist der gleiche wie auf S. 9 beschrieben. Nach Beendigung eines Versuches werden Haube und Ring (siehe Bild 2) entfernt und der Inhalt des Tiegels in eine zweiteilige, flache Gußeisenform gegossen. Der so gewonnene Block dient für die Anfertigung der Analysen.

a) Versuchsergebnisse.

1. Versuche mit Blei-Antimonlegierungen.

Untersucht wurde der Einfluß von Wasserdampf auf Blei-Antimonlegierungen mit 2 % Sb bei 800 ° und 900 °.

Die Antimongehalte betrugen:

	bei 800 °	bei 900 °
nach 0 h	2,00 % Sb	2,00 % Sb
„ 2 h	1,83 % „	1,77 % „
„ 4 h	1,75 % „	1,65 % „
„ 6 h	1,67 % „	1,58 % „

Die Antimongehalte in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen (Bild 12).

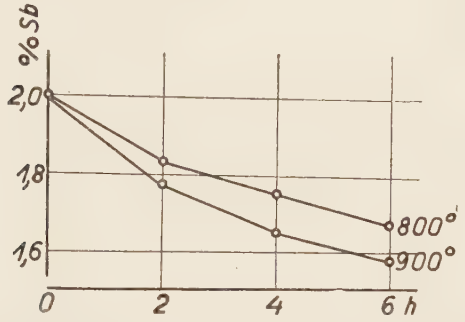

Bild 12. Einfluß des Wasserdampfes auf Blei-Antimonlegierungen mit 2% Sb bei 800 und 900°.

2. Versuche mit Blei-Zinnlegierungen.

Untersucht wurde der Einfluß von Wasserdampf auf Blei-Zinnlegierungen mit 2 % Zinn bei 700 °, 800 ° und 900 °. Die Zinngehalte betrugen:

	bei 700 °	bei 800 °	bei 900 °
nach 0 h	2,00 % Sn	2,00 % Sn	2,00 % Sn
„ 2 h	1,92 % „	1,84 % „	1,75 % „
„ 4 h	1,85 % „	1,71 % „	1,55 % „
„ 6 h	1,80 % „	1,63 % „	1,40 % „

Die Zinngehalte in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen (Bild 13).

Ferner wurden bei 900 ° die Versuche mit 2 % Sn weiter als 6 h fortgesetzt. Die Zinngehalte betrugen:

nach 0 h	2,00 % Sn
„ 2 h	1,75 % „
„ 4 h	1,55 % „
„ 6 h	1,39 % „
„ 8 h	1,15 % „
„ 10 h	0,93 % „
„ 12 h	0,75 % „
„ 14 h	0,45 % „
„ 16 h	0,17 % „
„ 17 h	0,073 % „
„ 18 h	0,00106 % Sn

Die Zinngehalte in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen (Bild 14).

Bei den Versuchen mit Blei-Zinnlegierungen war zu erwarten, daß bei 900 ° infolge des hohen Wasserstoffwertes, der beim reinen Zinn festgestellt wurde, der Abfall der Zinngehalte der Legierung verhältnismäßig schneller als bei 800 ° und 700 ° sein würde. Dies ist aber nicht der Fall. In Legierungen mit Blei gehen also die auffälligen Erscheinungen, die beim reinen Zinn ab 800 ° gemacht wurden, verloren.

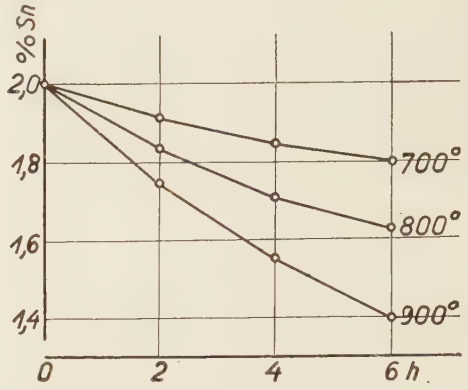

Bild 13. Einfluß des Wasserdampfes auf Blei-Zinnlegierungen mit 2% Sn bei 700, 800 und 900°.

3. Versuche mit Blei-Arsenlegierungen.

Untersucht wurde der Einfluß von Wasserdampf auf Blei-Arsenlegierungen mit 2 % As bei 700 °, 800 ° und 900 °. Die Arsengehalte betrugen:

	bei 700 °	bei 800 °	bei 900 °
nach 0 h	2,00 % As	2,00 % As	2,00 % As
„ 2 h	2,00 % „	1,97 % „	1,87 % „
„ 4 h	n. b.	1,88 % „	1,76 % „
„ 6 h	n. b.	1,69 % „	1,43 % „

Die Arsengehalte in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen (Bild 15).

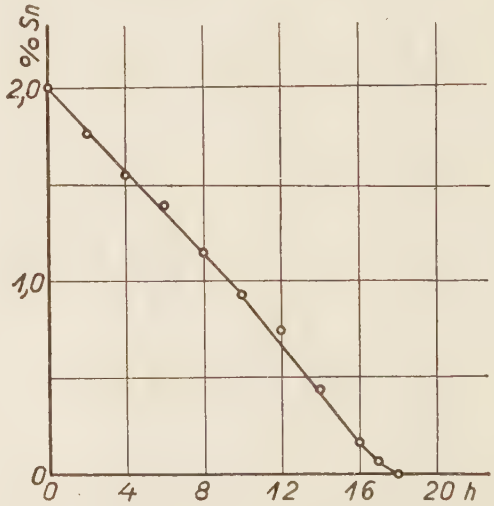

Bild 14. Einfluß des Wasserdampfes auf Blei-Zinnlegierungen mit 2% Sn bei 900° (wie in Bild 13, aber länger durchgeführt).

Die Kurven zeigen, daß bei 700 ° noch keine Oxydation von Arsen durch Wasserdampf stattfindet.

Zum Vergleich der Kurven der Entfernung von Arsen aus Blei-Arsenlegierungen mit den entsprechenden Kurven für Blei-Zinn- und Blei-Antimonlegierungen sind diese für 800 ° und 900 ° gemeinsam aufgetragen (Bild 16).

Betrachtet man die Kurven von 0 bis 4 h Versuchsdauer, so ist zu ersehen, daß eine Oxydation der zum Blei hinzulegierten Metalle in der Reihenfolge Sn, Sb, As stattfindet. Die Kurve für Arsen durchschneidet dann bei einer Versuchsdauer zwischen 4 und 6 h die Kurve für das Antimon, d. h. hier kehrt sich die Reihenfolge um, was aber nur scheinbar ist, da der Verlauf der Kurven nicht von der willkürlich gewählten Zusammensetzung der Ausgangslegierung abhängig sein kann. Zur Aufklärung dieser Erscheinung untersuchte ich die bei den Versuchen mit Blei-Arsenlegierungen gebildeten Oxydationsprodukte, die sich in der Haube der Versuchsapparatur niedergeschlagen hatten, und fand, daß sie metallisches Arsen enthielten. Die Entfernung des Arsens ging also bei den Versuchen mit Blei-Arsenlegierungen bei 800 ° und 900 ° durch zwei getrennte Vorgänge vor sich,

1. die Oxydation des Arsens durch Wasserdampf,

2. eine Verflüchtigung von metallischem Arsen.

Die tatsächlich gefundenen Werte sind aber gleich der Summe beider Arsenentfernungen. Aus den Kurven in Bild 15 und der entsprechenden Zahlenzusammenstellung ist ferner zu ersehen, daß bei 700 ° die Verdampfung von Arsen aus einer Blei-Arsenlegierung mit 2 % As gleich Null ist.

Eine Rekonstruktion einer Kurve, welche lediglich einer Oxydation des Arsens durch Wasserdampf entspräche, etwa durch Aufnahme einer Kurve der Arsenverflüchtigung bei einer Ausgangslegierung mit 2 % As, ist nicht möglich, da die Arsenverflüchtigung wieder zwangsläufig durch den jeweiligen Arsengehalt bedingt ist, welcher wiederum von der Oxydation des Arsens durch Wasserdampf abhängig ist. Aber auch durch die Untersuchung der mit den Gasen fortgeführten Produkten konnte das bei 800 ° und 900 ° beobachtete plötzliche Absinken der Arsengehalte nicht geklärt werden. Es ist anzunehmen, daß hier die Konzentration des As eine Rolle spielt.

Aus Bild 16 ist jedenfalls zu schließen, daß das Arsen auch über 800 ° gegenüber Wasserdampf edler ist als Antimon, aber unedler als Blei.

4. Versuche mit Blei-Zink-legierungen.

Es hatte sich gezeigt (siehe Versuch S. 12), daß die Oxydation des Zinks schon unterhalb seines Schmelzpunktes recht erheblich ist. Es war also zu erwarten, daß bereits bei 400 ° eine Entzinkung von Blei-Zinklegierungen durch Wasserdampf stattfindet. Untersucht wurden Blei-Zinklegierungen mit 1 % Zn bei 400 ° und 550 °. Die Zinkgehalte betrugen:

	bei 400 °	bei 550 °
nach 0 min	1,00 % Zn	1,00 % Zn
„ 20 min	0,410 % „	0,322 % „
„ 40 min	0,061 % „	0,0404 % „
„ 60 min	Spuren „	0,0000 % „
„ 80 min	0,0000 % „	

Die Zinkgehalte in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen (Bild 17).

5. Versuche mit Kadmium-Zink-legierungen.

Es war zu erwarten, daß analog den Versuchen mit Blei-Zinklegierungen eine Entzinkung von Kadmium-Zinklegierungen ebenfalls unterhalb des Schmelzpunktes von reinem Zink möglich ist. Außer dem auf S. 12 angeführten Versuch mit einer Kadmium-Zinklegierung mit 10 % Zn wurden Ver-

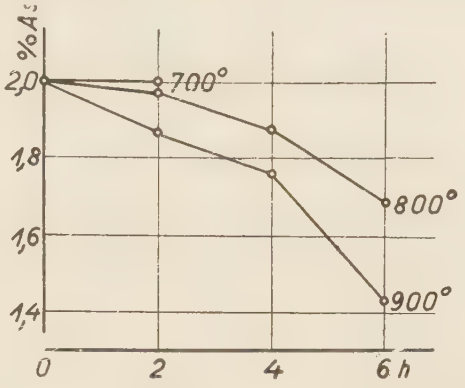

Bild 15. Einfluß des Wasserdampfes auf Blei-Arsenlegierungen mit 2 % As bei 700, 800 und 900°.

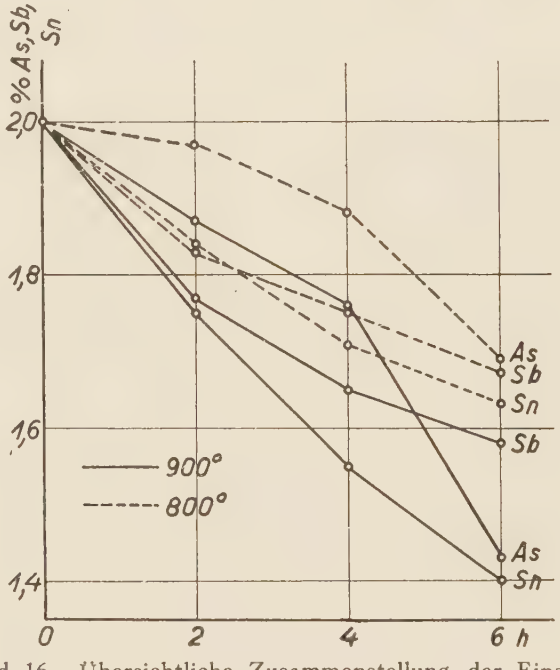

Bild 16. Übersichtliche Zusammenstellung der Einzelergebnisse aus den Bildern 12, 13, 14 und 15.

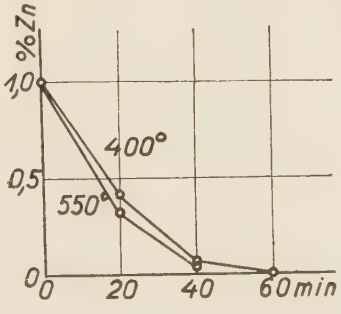

Bild 17. Einfluß des Wasserdampfes auf Blei-Zinklegierungen mit 1 % Zn bei 400 und 550°.

sucho bei 400 ° mit einer Kadmium-Zinklegierung mit 1 % Zn gemacht. Die Zinkgehalte betrugen:

nach	0 min	1,00	%	Zn
„	20 „	0,572	%	„
„	40 „	0,271	%	„
„	60 „	0,116	%	„
„	100 „	0,0214	%	„
„	120 „	0,0035	%	„

Die Zinkgehalte in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen (Bild 18).

Ein Vergleich der Kurven, die die Abnahme der Zinkgehalte bei den Versuchen mit Blei-Zinklegierungen und Kadmium-Zinklegierungen bei

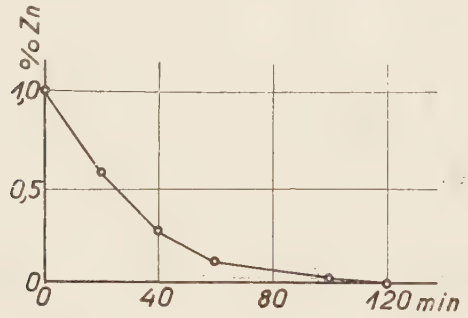

Bild 18. Einfluß des Wasserdampfes auf Kadmium-Zinklegierungen mit 1 % Zn bei 400 °.

400 ° wiedergeben, zeigt, daß die Entfernung einer bestimmten Metallmenge aus seiner Legierung mit einem anderen Metall unter sonst ganz gleichen Bedingungen auch weitgehend von der Art des Restmetalles abhängig ist.

Zusammenfassung.

Die Versuche mit den Legierungen haben die auf S. 13 gemachte Annahme, daß es für jede binäre Legierung ein Temperaturintervall gibt, in dem diese durch Wasserdampf in ein Restmetall und das Oxyd des anderen Metalles zerlegt werden kann, bestätigt. Die in der Zeiteinheit oxydierte Menge Metall ist bei konstantem Wasserdampfgehalt von verschiedenen Faktoren abhängig, und zwar von der Temperatur, dem Gehalt des Metalles im Restmetall und der Art des Restmetalles selbst.

Je höher die Temperatur ist, bei welcher die Oxydation des Metalles durch Wasserdampf erfolgt, um so mehr Metall wird in der Zeiteinheit oxydiert, oder um so schneller ist eine Entfernung aus dem Restmetall möglich. Je geringer der Gehalt an Metall im Restmetall ist, um so langsamer erfolgt seine Oxydation, d. h. die letzten Spuren Metall sind durch Wasserdampf am schwierigsten aus dem Restmetall zu entfernen.

Schließlich hängt die oxydierte Metallmenge von der Art des Restmetalles ab, d. h. unter gleichen Bedingungen werden in der Zeiteinheit vom gleichen Metall verschiedene Mengen oxydiert, wenn diese in verschiedenen Restmetallen gelöst sind.

G) Ausblick für die Praxis.

Die Versuche mit den reinen Metallen haben nur geringen praktischen Wert, da man zur Herstellung von Metalloxyd aus Metall besser Luft verwenden kann und zur Herstellung von Wasserstoff die Reaktion zu langsam verläuft. Eine Ausnahme besteht beim Zink. R. H. Mac Kee erhielt ein Patent [31]), nach welchem in Stickstoffatmosphäre mit Hilfe von Wasserdampf Zinkdampf in Zinkoxyd und Wasserstoff zerlegt werden kann.

Bei einer Übertragung der Ergebnisse der Versuche mit Legierungen in die Praxis ist an eine Trennung von Legierungen, wie sie als Hüttenrohmetalle oder als Altmetalle anfallen, zu denken. Es muß möglich sein, aus Werkblei das Arsen, Antimon und Zinn zu entfernen, ohne Blei zu oxydieren und zugleich Arsen und Antimon als Oxyde zu verflüchtigen. Es ist anzunehmen, daß es durch Wahl geeigneter Temperaturen sogar möglich sein müßte, die Oxyde getrennt in der Reihenfolge Zinndioxyd, Antimontrioxyd, Arsentrioxyd zu erhalten. Eine Blei-Zinklegierung, wie sie bei der Zinkentsilberung entsteht, läßt sich entzinken, ohne daß Blei mit oxydiert wird. Nicht nur die untersuchten Legierungen sind derart zu trennen, sondern es ist auch anzunehmen, daß jede Legierung aus mehreren Metallen durch Wasserdampf bei geeigneter Temperatur in ein oder mehrere Metalloxyde und ein Restmetall, welches wieder eine Legierung sein kann, zerlegt werden kann.

Daß zur vollständigen Entfernung eines Metalles aus seiner Legierung so außerordentlich lange Zeiten, wie beim Versuch Blei-Zinn (bei 900 ° 18 h) erforderlich sind, liegt an der geringen verwendeten Wasserdampfmenge. Die Wirkungsgrade liegen bei den einzelnen Versuchen zwischen 0,6 % und 5 %, d. h. es kann bei der gewählten Versuchsanordnung nur wenig von dem zugeführten Wasserdampf zur Reaktion kommen. Um eine schnellere Entfernung eines Metalles aus seiner Legierung zu erzielen, wäre also die Einführung größerer Dampfmengen erforderlich oder die Steigerung der Temperatur unter Inkaufnahme einer geringen Oxydbildung des Restmetalles oder die Erhöhung der Badtiefe oder die Verbesserung der Verteilung des Wasserdampfes innerhalb des Bades, sei es durch Verringerung der Blasengröße, sei es durch irgendeine mechanische Rührvorrichtung.

H) Analysenmethoden.

a) Gasanalysen.

Probenahme: Das Gas, welches viel Wasserdampf enthält, verläßt den Ofen durch das Rohr A (siehe Bild 19). Auf dem Wege von A über B bis D kondensiert sich ein Teil des Wasserdampfes und sammelt sich in C an. Das Gas, welches nun nur noch geringe Mengen Feuchtigkeit enthält, wird in dem Kühler F bis Raumtempe-

31) Brit. P. 345 758.

ratur heruntergekühlt, wodurch sich weitere Feuchtigkeit niederschlägt, die sich im unteren Teile des Kühlers sammelt. Hier wird das Kondenswasser durch Öffnen des Hahnes E von Zeit zu Zeit abgelassen. Damit das im Kühler niedergeschlagene Wasser nicht in die Gaszuführungsleitung tropft, ist diese bei D, wie in der Abbildung ersichtlich, nach unten gebogen. Das den Kühler F verlassende Gas durchströmt dann zur vollständigen Trocknung eine mit Kalziumchlorid beschickte Trockenröhre G. Der auf der Abbildung mit H bezeichnete Dreiwegehahn ist der in allen Orsat-Apparaten links oben übliche Hahn. Bei der auf dem Bilde eingezeichneten Stellung strömt das Gas über H nach K, wo das abwärts führende Rohr in ein mit Wasser gefülltes Glas eintaucht, in welchem das Gas hindurchperlt. Zur Entnahme von Gasproben für die Untersuchung ist der Hahn nur waagerecht zu stellen, wodurch die Adsorptionsröhren in direkter Verbindung mit dem Ofen stehen. Die geschilderte Einrichtung hat den Vorteil, daß vor der Entnahme einer Gasprobe ein Durchspülen der Zuleitungen überflüssig ist.

Zur Bestimmung der Zeit, die erforderlich ist, um bei einem Wechsel in der Gaszusammensetzung den Tiegel und die gesamte Apparatur einschließlich Gasableitung mit dem neuen Gas zu füllen, werden in kurzer Zeitfolge bei Beginn eines Versuches bei einer eingeführten Stickstoffmenge von 20 l/h Sauerstoffbestimmungen vorgenommen. Wie die Abnahme der Sauerstoffgehalte (siehe S. 10) zeigt, ist eine Stunde zur Erreichung des gewünschten Erfolges erforderlich. Dabei ist mit erheblicher Sicherheit gerechnet, da bei den Versuchen eine zusätzliche Verdünnung des Gases durch Wasserdampf erfolgt.

Bestimmung des Sauerstoffes: Die Bestimmung des Sauerstoffes erfolgt durch Adsorption desselben in alkalischer Pyrogallollösung.

Bestimmung des Wasserstoffes: Die Bestimmung des Wasserstoffes im Abgas erfolgt aus der Volumendifferenz vor und nach der Verbrennung desselben mit Sauerstoff.

b) Metallanalysen.

Probenahme: Von dem zu untersuchenden Material wird ein kleiner Block gegossen, von welchem nach dem Auswalzen die Analysenproben entnommen werden. Für jeden Versuch werden zwei Analysen mit getrennten Einwaagen durchgeführt.

Bestimmung des Antimons in Blei-Antimonlegierungen: 1 bis 10 g der Legierung werden in konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Nach dem Erkalten wird mit Salzsäure und Wasser aufgekocht und in der kalten Lösung das Antimon mit Kaliumpermanganat titriert.

Bestimmung des Arsens in Blei-Arsenlegierungen: 1 bis 5 g der Legierung werden im 300 cm³ Erlenmeyer-Kolben in 25 cm³ konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Nach dem Erkalten werden 50 cm³ Wasser hinzugegeben und etwa 4 bis 5 min gekocht. Nach dem Abkühlen werden 10 g Hydrazinsulfat, 10 g Kaliumbromid und 20 g Kaliumchlorid hinzugegeben. Ohne umzuschütteln wird mit der Destiliationsapparatur verbunden und schwach gekocht. Das Destillat wird in einer Vorlage, in welcher 15 cm³ konzentrierte Natronlauge enthalten sind, aufgefangen. Die Natronlauge wird mit Phenolphthalein versetzt. Der Umschlag von rot in weiß zeigt das Ende der Destillation an. Das Arsen wird nach dem Zusatz von Salzsäure mit Schwefelwasserstoff

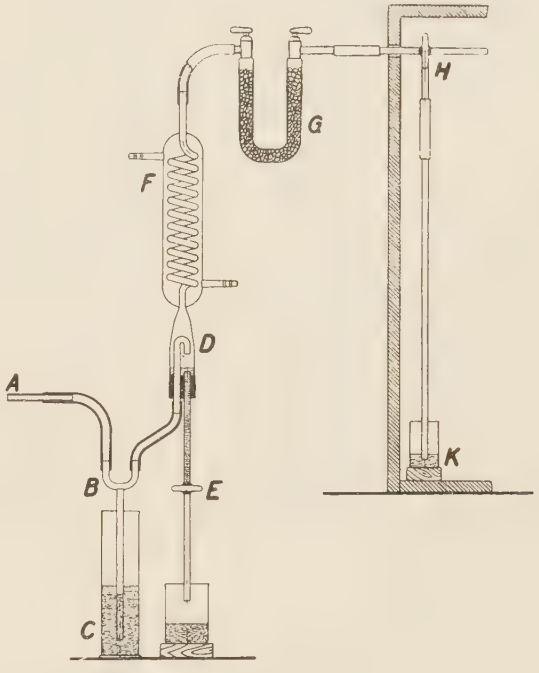

Bild 19. Apparatur für die entweichenden Gase.

A = Anschluß an die Versuchsapparatur (Bild 2); B = Kondenswasserablauf; C = Wasserverschluß des Ablaufrohres B; D = Ansammlung des Kondenswassers aus dem Kühler (F); E = Hahn; F = Kühler; G = Trocknungsrohr; H = Hahn zur Entnahme der Gasproben; K = Wasserverschluß für das ausströmende Gas, wenn das Gas nicht bei H entnommen wird.

als Arsentrisulfid gefällt und in bekannter Weise als solches ausgewogen.

Bestimmung des Zinns in Blei-Zinnlegierungen: 1 bis 5 g der Legierung werden in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, danach 50 cm³ Wasser und 60 cm³ Salzsäure (1,19) hinzugefügt und aufgekocht. Es wird abgekühlt und mit Ferrum reductum reduziert und danach durch ein Wattefilter in Kohlensäureatmosphäre abfiltriert. Das Zinn wird in dem Filtrat mit Stärke als Indikator mit Jodlösung titriert.

Bestimmung des Zinkes in Blei-Zinklegierungen: 1 bis 1000 g der Legierung werden in Salpetersäure gelöst und das Blei als Bleisulfat abgeschieden. Im Filtrat vom Bleisulfat wird das Zink als Zinkammonphosphat bestimmt.

Bestimmung des Zinkes in Kadmium-Zinklegierungen: 1 bis 100 g der Legierungen werden in Schwefelsäure gelöst und das Kadmium mit Schwefelwasserstoff gefällt. Im Filtrat von Kadmiumsulfid wird das Zink als Zinkammonphosphat bestimmt.

Es ist mir ein besonderes Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr.-Ing. V. Tafel, für seine wichtigen Anregungen und sein gütiges Entgegenkommen bei der Ausführung dieser Arbeit herzlichst zu danken.

Weiterhin danke ich den Firmen Bergwerksgesellschaft G. von Giesche's Erben, Breslau, und Metallhüttenwerke Schaefer & Schael, Breslau, für die freundliche Überlassung der nicht unerheblichen Metallmengen, durch welche erst vorstehende Arbeit ermöglicht wurde.

Lebenslauf.

Am 29. März 1909 wurde ich in Janow (jetzt Polen), als Sohn des Oberschichtmeisters E. Kleinert, geboren. Vom 6. bis 10. Lebensjahr besuchte ich die Vorschule in Rosdzin und danach bis zum 14. Lebensjahr die Oberrealschule in Kattowitz bis zu deren Schließung. Anschließend besuchte ich die Privatschule in Katscher (O.-S.) bis zur Erlangung der Obersekundareife und ging danach ein Jahr auf das Technikum in Köthen. Nach dieser Zeit besuchte ich wieder die Privatschule in Katscher und bestand Ostern 1930 an der Oberrealschule in Oppeln das Abiturium als Extraneer. Herbst 1930 wurde ich an der T. H. Breslau immatrikuliert, bestand nach dem fünften Semester das Vorexamen mit sehr gut und Ostern 1935, nach dem achten Semester, das Diplom-Hauptexamen mit Auszeichnung. Meine vorgeschriebene praktische Tätigkeit habe ich an mehreren Metallhütten Oberschlesiens und in Hamburg abgelegt. Vom 1. Mai 1935 ab war ich als Hilfsassistent am Metallhüttenmännischen Institut der T. H. Breslau und seit dem 1. Februar 1936 planmäßiger Assistent am gleichen Institut. Seit dem 1. September 1936 bin ich als Dipl.-Ing. bei der Firma Hirsch Kupfer- und Messingwerke in Finow (Mark) angestellt.